

D3

CN 1482207A

# The Method For Preparing Phosphide Nanowires By Hydrothermal Synthesis.

## Abstract

The present method for preparing phosphide nanowires by hydrothermal synthesis relates to a method of preparing metal phosphide luminescent material. The said method includes the following steps: (1) the metal phosphide and sodium hydroxide in the molar ratio of 1:8 were added into the high-pressure reaction kettle. The said metal phosphide was selected from gallium phosphide and indium phosphide. (2) water was added into the kettle till concentration of sodium hydroxide reached 0.4 mol/l. (3) After the solid was solved completely, hexadecyl-trimethyl ammonium bromide ( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ ) in 2~4 times than metal phosphide by mol was added. (4) then n-hexanol and heptane were added. The ratio of water, hexanol and heptane was 30 : 3 : 10. After completely stirred, white phosphorus in 5 times and Iodine in 2 time than metal phosphide by mol were added. The reaction maintained 24 to 48 hours under the temperature 160 to 200°C in a sealed steel container. The crude product was obtained by filtrating. Then the final product was obtained after commonly washed with benzene, alcohol and 1-5mol/L hydrochloric acid in turn.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/70

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03131771.5

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1482207A

[22] 申请日 2003.7.28 [21] 申请号 03131771.5

[71] 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路 96 号

[72] 发明人 谢毅 熊宇杰 李正全

[74] 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司

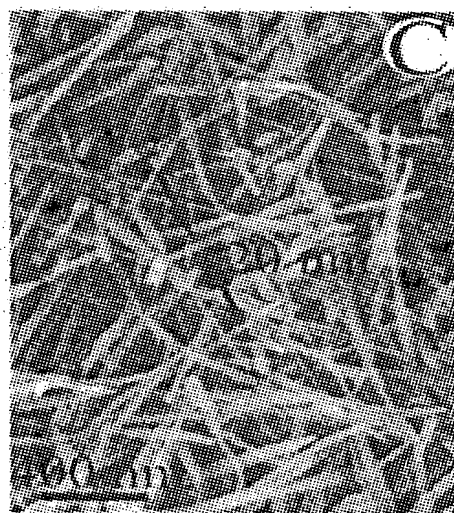
代理人 沈 廉

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称 磷化物纳米线的水热合成制备方法

[57] 摘要

磷化物纳米线的水热合成制备方法涉及金属磷化物发光材料的制备方法,该方法为:向高压釜中按照 1:8 的摩尔比加入金属氧化物和氢氧化钠,其中金属氧化物为磷化镓或磷化铟,再加入水使氢氧化钠的浓度达到 0.4mol/L;至固体完全溶解后,加入金属氧化物 2 倍至 4 倍摩尔比的十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ ),再加入与水体积比为 30:3:10 的正己醇和庚烷;搅拌均匀后,加入金属氧化物 5 倍摩尔比的白磷、2 倍摩尔比的单质碘( $I_2$ ),在密闭条件下使反应在 160-200℃下进行 24-48 小时,过滤即得到粗产物;将粗产物用苯、乙醇、1-5mol/L 稀盐酸、水依次进行常规洗涤、干燥,即得到产物,其中各比例和倍数的误差均为 10%。



ISSN 1008-4274

1、一种磷化物纳米线的水热合成制备方法，其特征在于：向高压釜中按照1：8的摩尔比加入金属氧化物和氢氧化钠，再加入水使氢氧化钠的浓度达到0.4mol/L；至固体完全溶解后，加入金属氧化物2倍至4倍摩尔比的十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )，再加入与水体积比为30：3：10的正己醇和庚烷；搅拌均匀后，加入金属氧化物5倍摩尔比的白磷、2倍摩尔比的单质碘( $I_2$ )，在密闭条件下使反应在160-200℃下进行24-48小时，过滤即得到粗产物；将粗产物用苯、乙醇、1-5mol/L稀盐酸、水依次进行常规洗涤、干燥，即得到产物，其中各比例和倍数的误差均10%。

2、根据权利要求1所述的磷化物纳米线的水热合成制备方法，其特征在于：所述的金属氧化物为磷化镓或磷化铟。

## 磷化物纳米线的水热合成制备方法

### 一、技术领域：

本发明属于水热合成制备方法技术领域，特别是涉及金属磷化物发光材料的制备方法。

### 二、背景技术：

纳米磷化镓、磷化铟在发光二极管、光过滤器、超离子材料和半导体材料方面有着广泛的应用。它们的纳米线作为电子传输的最小单元有着潜在的应用前景。《化学物理快报》(Chemistry Physical Letters, 2003年第367卷717-722页)报导了气相沉积法合成磷化镓纳米线，所得产物不纯。美国《物理化学杂志》(Journal of Physical Chemistry B, 2001年第105卷4062-4064页)报导了激光催化生长磷化铟纳米线，但该方法需要复杂的合成设备，成本很高，很难实现大规模生产。英国《化学通讯》(Chemical Communications, 2002年2564-2565页)、德国《先进材料》(Advanced Materials, 2000年第12卷1346-1348页)、英国《自然材料》(Nature Materials, 2003年第2卷155-158页)分别报导了通过升华GaP粉末、碳纳米管模板法以及用TOPO还原法制备磷化镓、磷化铟纳米线或纳米棒，但所用反应温度高，原料不易得，成本昂贵，很难实现批量生产。《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society, 2002年第124卷13656-13657页)报导了用金属有机前驱物法合成磷化镓纳米棒，但该方法所用的金属有机前驱物合成条件极为苛刻，剧毒，并对空气极其敏感；同时，有机磷或磷的金属化合物大都剧毒并对空气和水极其敏感，很难扩大生产。美国《科学》(Science, 1995年第270卷1791-1793页)报导的溶液-液相-固相合成磷化铟纳米纤维的方法虽然成本和洁净方面比较理想，但是所得产物尺寸不均一，不利于其半导体发光性能的应用。

### 三、发明内容：

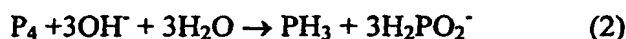
#### 1、技术问题

本发明的目的是提出一种在水热体系中较低温度和较低压力下的磷化物纳米线的水热合成制备方法，以克服现有方法中或是使用剧毒的金属有机化合物前驱体、或是原材料及设备成本昂贵、或是产品颗粒尺寸不均一等缺陷。

## 2、技术方案

本发明的磷化物纳米线的水热合成制备方法为：向高压釜中按照1：8的摩尔比加入金属氧化物和氢氧化钠，其中金属氧化物为磷化镓或磷化铟，再加入水使氢氧化钠的浓度达到0.4mol/L；至固体完全溶解后，加入金属氧化物2倍至4倍摩尔比的十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )，再加入与水体积比为30：3：10的正己醇和庚烷；搅拌均匀后，加入金属氧化物5倍摩尔比的白磷、2倍摩尔比的单质碘( $I_2$ )，在密闭条件下使反应在160-200℃下进行24-48小时，过滤即得到粗产物；将粗产物用苯、乙醇、1-5mol/L稀盐酸、水依次进行常规洗涤、干燥，即得到产物，其中各比例和倍数的误差均10%。本发明的机理是：金属氧化物( $M_2O_3$ )在NaOH的作用下生成 $M(OH)_4^-$ ，可以和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )形成无机-表面活性剂插层化合物，在后续反应中会卷曲成为管状微反应器，控制反应生成的目标产物材料生长纳米线。

本发明制备方法中涉及的主要反应有：



本发明采用十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )作为表面活性剂与反应中产生的 $M(OH)_4^-$ 形成无机-表面活性剂插层化合物是合成过程中的关键。

纳米线的直径可以通过调节十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )的用量、反应温度、反应时间等实验参数来改变：十六烷基三甲基溴化铵( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ )的用量加大时， $M(OH)_4^-$ 在无机-表面活性剂插层化合物中分布稀疏，反应生长纳米线原料供应不足，纳米线直径减小；反应温度升高时，纳米线生长加快，直径增大；反应时间延长时，纳米线生长完全，直径增大。

由于磷化铟InP的激子波尔半径为20nm，所以当纳米线直径在激子波尔半径(20nm)以下时，纳米线的直径越小，量子尺寸效应越明显，带宽蓝移越大，产物InP纳米线的带宽(1.42-1.59eV)能够随着其直径(8-20nm)而改变。但是磷化镓GaP的激子波尔半径为5.5nm，所得纳米线的直径很难在激子波尔半径(5.5nm)以下，故无明显的量子尺寸效应，产物GaP纳米线的带宽不能够随着其直径改

变。为防止反应体系受高压釜材料污染而引入杂质，一般采用有聚四氟乙烯或石英内衬的高压釜。

### 3、有益效果

采用本发明方法制备金属磷化物纳米线，具有以下优点：

由于本发明采用在水热体系中进行固液反应的方法，因而能够在比较低的温度下、使用常规的设备实现金属磷化物发光材料的制备，且可避免使用剧毒、难以合成的金属有机化合物前驱体和昂贵的原材料。本发明使用无机-表面活性剂插层化合物为反应物和微反应器，使得所得产品颗粒尺寸均一。所得磷化铟纳米线直径(8-20nm)和半导体带宽(1.42-1.59eV)可调，可以制得不同带宽的发光材料。

### 四、附图说明：

图1为对本发明制备的产物GaP、InP进行XRD分析所获得的花样；

图2A为本发明产物10nmGaP纳米线的照片；B为本发明产物10nmInP纳米线的照片；C为本发明产物10nmGaP纳米线的照片和电子衍射花样；D为本发明产物10nmInP纳米线的照片和电子衍射花样；

图3 A为本发明产物10nmGaP纳米线的光致发光谱图；图3B为本发明产物10nmInP纳米线的光致发光谱图；图3C为本发明产物不同直径的InP纳米线的光致发光谱图；

图4A为本发明产物8nmInP纳米线的照片；图4B为本发明产物15nmInP纳米线的照片；图4C为本发明产物20nmInP纳米线的照片。

### 五、具体实施方式：

#### 实施例1：

在衬有聚四氟乙烯的高压釜中，加入12mmol NaOH和1.5mmol  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 或 $\text{In}_2\text{O}_3$ ，再加入30mL水；至固体完全溶解后，加入3mmol 十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )、3mL 正己醇、10mL 庚烷；搅拌20分钟后，加入1g 白磷、0.75g 单质碘( $\text{I}_2$ )，密封高压釜，于160°C下恒温24小时；所得产物用苯、醇、稀盐酸(1mol/L)、水依次各洗2次，置于真空干燥箱中，在60°C干燥4小时，即得产物粉末。

采用转靶X-射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、电子衍射(ED)和光致发光谱(PL)对上述实施例中获得的产物进行表征。

图1给出的产物粉末XRD花样A, B说明产物为闪锌矿相的GaP、InP;

FE-SEM照片图2A, B表明产物闪锌矿相的GaP、InP为直径10nm, 长6  $\mu\text{m}$ 的纳米线。

HRTEM照片和电子衍射花样图2C, D证明产物GaP、InP纳米线结晶良好, 沿[111]和 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 取向生长;

产物的光致发光谱图3A, B表明所得材料具有良好的发光性能, 带宽分别为2.79eV, 1.55eV, 是优异的无机发光材料。

#### 实施例2:

在衬有聚四氟乙烯的高压釜中, 加入12mmol NaOH和1.5mmol  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 再加入30mL水; 至固体完全溶解后, 加入6mmol 十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )、3mL 正己醇、10mL 庚烷; 搅拌20分钟后, 加入0.5g 白磷、0.37g 单质碘( $\text{I}_2$ ), 密封高压釜, 于160°C下恒温24小时; 所得产物用苯、乙醇、稀盐酸(1mol/L)、水依次各洗2次, 置于真空干燥箱中, 在60°C干燥4小时, 即得产物粉末。

采用转靶X-射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和光致发光谱(PL)对上述实施例中获得的产物进行表征。

产物粉末XRD花样和图1B一致, 说明产物为闪锌矿相的InP;

TEM照片图4A表明产物闪锌矿相的InP为直径8nm的纳米线。

产物的光致发光谱图3C表明所得材料具有良好的发光性能, 带宽为1.59eV, 是优异的无机发光材料。

#### 实施例3:

在衬有聚四氟乙烯的高压釜中, 加入12mmol NaOH和1.5mmol  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 再加入30mL水; 至固体完全溶解后, 加入3mmol 十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )、3mL 正己醇、10mL 庚烷; 搅拌20分钟后, 加入1g 白磷、0.75g 单质碘( $\text{I}_2$ ), 密封高压釜, 于160°C下恒温48小时; 所得产物用苯、乙醇、稀盐酸(1mol/L)、水依次各洗2次, 置于真空干燥箱中, 在60°C干燥4小时, 即得产物粉末。

采用转靶X-射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和光致发光谱(PL)对上述实施例中获得的产物进行表征。

产物粉末XRD花样和图1B一致,说明产物为闪锌矿相的InP;

FE-SEM照片图4B表明产物闪锌矿相的InP为直径15nm的纳米线。

产物的光致发光谱图3C表明所得材料具有良好的发光性能,带宽为1.46eV,是优异的无机发光材料。

#### 实施例4:

在衬有聚四氟乙烯的高压釜中,加入12mmol NaOH和1.5mmol  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,再加入30mL水;至固体完全溶解后,加入3mmol 十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )、3mL 正己醇、10mL 庚烷;搅拌20分钟后,加入1g 白磷、0.75g 单质碘( $\text{I}_2$ ),密封高压釜,于200°C下恒温24小时;所得产物用苯、乙醇、稀盐酸(1mol/L)、水依次各洗2次,置于真空干燥箱中,在60°C干燥4小时,即得产物粉末。

采用转靶X-射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和光致发光谱(PL)对上述实施例中获得的产物进行表征。

产物粉末XRD花样和图1B一致,说明产物为闪锌矿相的InP;

FE-SEM照片图4C表明产物闪锌矿相的InP为直径20nm的纳米线。

产物的光致发光谱图3C表明所得材料具有良好的发光性能,带宽为1.42eV,是优异的无机发光材料。

以上实施例的结果证明,InP纳米线的直径(8-20nm)可以通过调节十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )的用量、反应温度、反应时间等实验参数改变,所得磷化铟纳米线的半导体带宽(1.42-1.59eV)会随着直径(8-20nm)而改变。本发明还可适用于其它金属磷化物。



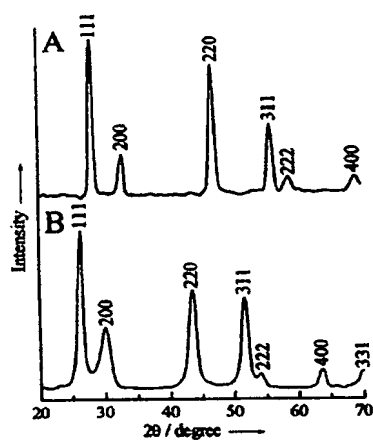


图 1

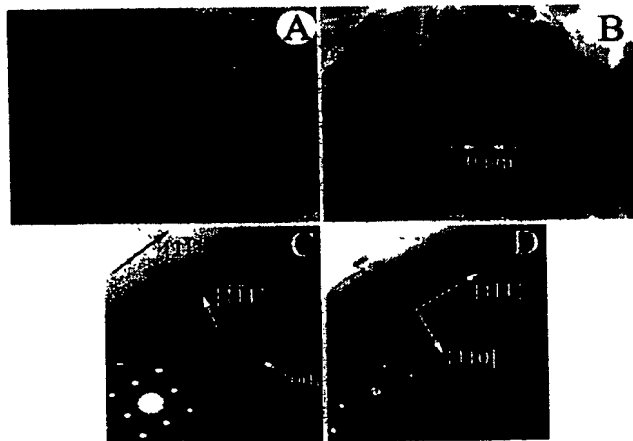


图 2

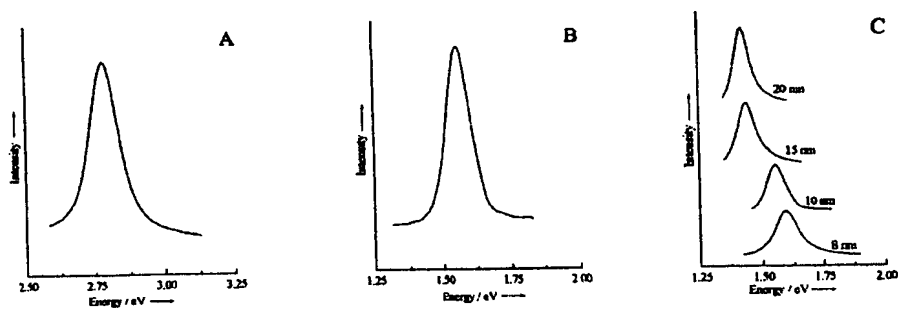


图 3

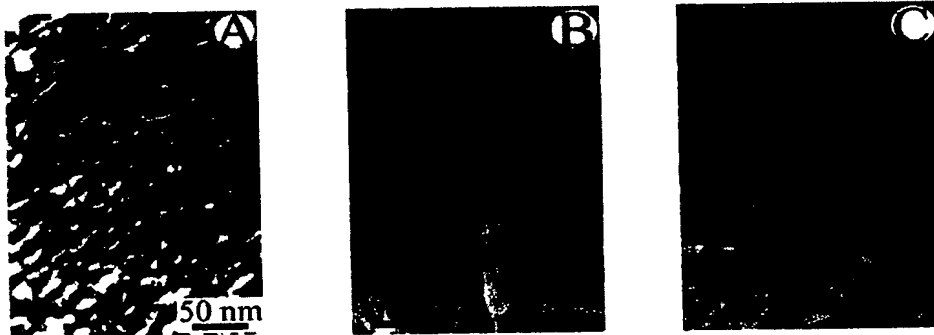


图 4

BEST AVAILABLE COPY